

04.10.2004



REC'D 12 OCT 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

EPO - DG 1

04.10.2004

(97)

**Aktenzeichen:** 103 25 820.5

**Anmeldetag:** 07. Juni 2003

**Anmelder/Inhaber:** COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH,  
65926 Frankfurt/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von hochreinen, tris-  
und bis-ortho-metallierten Organometall-  
Verbindungen

**IPC:** C 07 F, B 01 J

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. August 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Agurke

## Beschreibung

5 Verfahren zur Herstellung von hochreinen, tris- und bis-ortho-metallierten Organometall-Verbindungen

Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d<sup>8</sup>-Metalle -

werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer

10 Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronik-industrie zugerechnet werden können, Einsatz als farbbegebende Komponenten finden.

Bei den auf rein organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektro-lumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus siehe: US 4,539,507 und US 5,151,829) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer und die Digitalkamera (LS 633) der Firma Kodak belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche

20 Verbesserungen nötig um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorga-nischer Verbindungen eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich.

30 Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt zum einen stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplet-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können: Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer,

2 eine hohe gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Zum anderen muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden, hochreinen Organometall-Verbindungen gegeben sein. Dies ist insbesondere unter Berücksichtigung des Metallpreises insbesondere für Iridium und Platin von maßgebender Bedeutung für die wirtschaftliche Nutzung der genannten Verbindungsklasse.

In der Literatur sind mehrere Verfahren zur Darstellung von tris-ortho-metallierten Organometall-Verbindungen beschrieben worden. Die allgemeinen Zugangswege, die durch diese erreichten Ausbeuten und ihre Nachteile sind im folgenden kurz am einem Grundkörper der genannten Verbindungsklasse, dem fac-Tris[2-(2-pyridinyl-kN)phenyl-kCj]-Iridium(III), dargelegt.

15 Ausgehend von hydratisiertem Iridium(III)-chlorid und 2-Phenylpyridin wurde fac-Tris[2-(2-pyridinyl-kN)phenyl-kCj]-Iridium(III), nach aufwendigen chromatographischen Reinigungsverfahren, in etwa 10% iger Ausbeute erhalten [K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 1431-1432].

20 K. Dedean et al. beschreiben ein Verfahren ausgehend von Iridium(III)-acetylacetonat und 2-Phenylpyridin nach dem fac-Tris[2-(2-pyridinyl-kN)phenyl-kCj]-Iridium(III) in 45% iger Ausbeute erhalten wurde. Analog zum oben genannten Verfahren muß auch bei diesem Verfahren das Produkt durch chromatographische Verfahren von Verunreinigungen befreit werden, wobei hier - bedingt durch das Löslichkeitsverhalten - halogenierte Kohlenwasserstoffe zum Einsatz kommen [K. Dedean, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts Inorg. Chem., 1991, 30, 1685-1687].

30 In einem dritten literaturbekannten Verfahren wird Di-µ-chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl-kN)phenyl-kCj]-Iridium(III), welches zunächst in ca. 72%-iger Ausbeute aus hydratisiertem Iridium(III)-chlorid und 2-Phenylpyridin dargestellt werden muß [S. Spouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647], als Edukt verwendet. Diese wird dann mit 2-Phenylpyridin und zweifach

molaren Mengen an Silber-trifluormethansulfonat bezogen auf  $\kappa$ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl)- $\kappa$ N]phenyl- $\kappa$ C]di-iridium(III) umgesetzt. Nach chromatographischer Aufreinigung erhalten die Autoren Tris[2-(2-pyridinyl- $\kappa$ N)phenyl- $\kappa$ C]-iridium(III) in 75% iger Ausbeute [M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel Inorg. Chem., 1994, 33, 545-550]. Neben der chromatographischen Aufreinigung, die wiederum mit Hilfe von halogenierten Kohenwasserstoffen erfolgt, ist die Verwendung von zweifach molaren Mengen an Silber-trifluormethansulfonat bezogen auf das Di- $\mu$ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl- $\kappa$ N)phenyl- $\kappa$ C]di-iridium(III) nachteilig.

10

Die bis dato besten Verfahren wurden von P. Stössel et al. in WO 02/060910 und DE 10314102.2 beschrieben. Diese Verfahren, bestehend aus der Umsetzung von Iridium(III)acetylacetonat bzw. eines ähnlichen 1,3-Diketo-chelat-komplexes, mit einer entsprechenden Pyridin-aryl oder -heteroaryl-Verbindung in Gegenwart eines dipolar protischen Lösemittels unter starkem Erhitzen für längere Zeit (> 20 h), ergibt sehr gute Ausbeuten (bis zu 86%) und ebenfalls sehr gute Reinheiten (bis zu 99.9%).

15

In Tabelle 1 sind diese Verfahren vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 1

Edukte	Zitat 1	Zitat 2	Zitat 3	Zitat4
Lösungsmittel	IrCl <sub>3</sub> 2-PhPy	Ir(acac) <sub>3</sub> 2-PhPy	[Ir(ppy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> 2-PhPy AgO <sub>3</sub> SCF <sub>3</sub>	Ir(acac) <sub>3</sub> 2-PhPy
Temperatur	2-Ethoxyethanol / Wasser	Ethylenglykol	keines	Ethylenglykol
Konzentration an Iridium-Edukt	0.03 mol/l	198° - 198°C	110°C	196° - 198°C
Molares Verhältnis von Iridium-Edukt zu 2-PhPy	1 : 4	0.02 mol/l	1 : 15	0.1 mol/l
Reaktionszeit	24 h	1 : 6.3	1 : 15	1 : 10
Ausbeute	Ca. 10 % als Nebenprodukt von [Ir( $\mu$ -C)(ppy)] <sub>2</sub>	10 h	24 h	60 h
		45 %	75 %	94 %

20

Reinheit nach HPLC	Keine Angabe	Keine Angabe	Keine Angabe	> 99,9%
--------------------	--------------	--------------	--------------	---------

2-PhPy: 2-Phenylpyridin

Zitat 1: K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 1431 - 1432.  
S. Spouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647 - 6653.

5

Zitat 2: K. Dedelman, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts Inorg. Chem., 1991, 30, 1685-1687.

Zitat3: M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel

Inorg. Chem., 1994, 33, 545-550.

Zitat4: P. Stössel et al., WO 02/060910

10

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die Orthometallierung einer arylischen, vinylischen und/oder allylischen C-H-Bindung eines Liganden an ein Metall durch die Einwirkung von Mikrowellenstrahlung eine Beschleunigung um wenigstens eine, oftmals jedoch bis zu vier Zehnerpotenzen, erfährt.

15

Mikrowellen werden auch als elektromagnetische Strahlung mit Radio-Frequenz (300 MHz – 300 000 MHz) bezeichnet [Römp-pp-Chemie-Lexikon, 1991, Georg Thieme Verlag, Stuttgart].

Dieser Befund ist überraschen und neu. In der Literatur ist die Orthometallierung unter Einwirkung von Mikrowellen in Lösung oder Suspension bisher nicht beschrieben worden.

20

Lediglich Castan et al. berichten von einer Orthometallierung an Palladium- und Platinkomplexen unter Einwirkung von Mikrowellenstrahlung auf die festen Komplexe [P. Castan, B. Labiad, D. Villierin, F. L. Wimmer, S. Wimmer, J. Organomet., 1994, 479, 153].

25

Sie berichten weiter, daß die Orthometallierungsreaktion an diesen festen Komplexen nur dann erfolgreich verläuft, wenn die Feststoffe in ein Wärmeträgerbad eingetaucht werden und führen dies darauf zurück, daß sich das Wärmeträgerbad durch die Einwirkung der Mikrowellenstrahlung erhitzt, und diese Erwärmung die Orthometallierung induziert. Diese Beobachtung wird dadurch gestützt, daß eine reine thermisch induzierte Orthometallierung an diesen festen Komplexen mit vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeit zu identischen Produkten führt. Es handelt

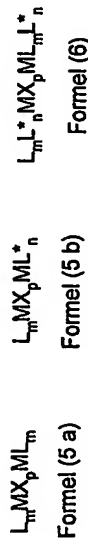
30

sich hier also um ein Beispiel bei welchem die Mikrowellenstrahlung wesentlichen nur indirekt – durch Erwärmung des umgebenden Mediums – die Reaktion initiiert.

Dem oben beschriebenen entsprechend, ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Bildung von Kohlenstoff-Metallbindung durch Orthometallierung aus einem Gemisch aus mindestens einer organischen Verbindung enthaltend mindestens eine CH-Bindung, vorzugsweise in Form einer arylischen, vinylischen oder allylischen C-H-Bindung, und mindestens einer Metallverbindung in einer Schmelze, Suspension, Dispersion, Lösung oder in einem überkritischen Medium unter Einwirkung von Mikrowellenstrahlung.

Besonders bevorzugt sind Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1), (2), (3), (4), (5a), (5b) und (6) – gemäß Schema 1,

Schema 1:



worin

M ein Übergangsmetall bzw. ein Lanthanid ist,

L, L\*, L\*\* sind verschiedene, orthometallierte Liganden,

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einem neutralen, anionischen oder kationischen, einzähnigen oder mehrzähnigen, verbrückenden oder chelatierenden Liganden,

m ist 1, 2, oder 3,

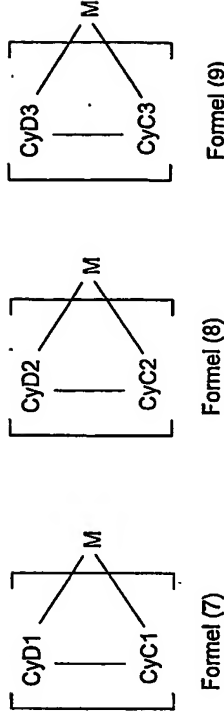
n ist 0, 1 oder 2,

o ist 0 oder 1, wobei jeweils gilt, dass m + n + o = 2 oder 3 ist,

p ist 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12,

und wobei die partielle Struktur  $\text{ML}_m$  durch Formel (7), die partielle Struktur  $\text{ML}_n^*$  durch Formel (8) und die partielle Struktur  $\text{ML}_o^{**}$  durch die Formel (9) – gemäß Schema 2 – beschrieben wird,

Schema 2:



worin

CyD1, CyD2, CyD3 sind jeweils zyklische Gruppen die wiederum ein oder mehrere Substituenten R tragen können, enthaltend – endocyclisch oder exocyclisch – ein Donoratom D1, D2 und D3 über welches die zyklischen Gruppen an das Metall gebunden sind. Die Gruppen CyD1 und CyC1, die Gruppen CyD2 und CyC2 wie auch die Gruppen CyD3 und CyC3 sind über eine oder mehrere kovalente Bindung miteinander verbunden, sind jeweils zyklische Gruppen, die wiederum einen oder mehrere Substituenten R tragen können, und je ein Kohlenstoff beinhalten über welches die zyklischen Gruppen an das Metall gebunden sind,

R

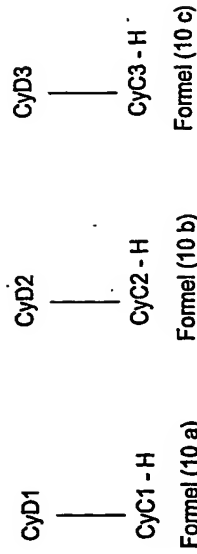
sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, I, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>-, CO-O-, -C=O, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann,

wobei mehrere Substituenten R, sowohl als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können,

5  $R^1$  und  $R^2$  sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

durch Umsetzung einer Metallverbindung M-Verb. mit Verbindungen der Formel (10 a), (10 b), (10c) - gemäß Schema 3,

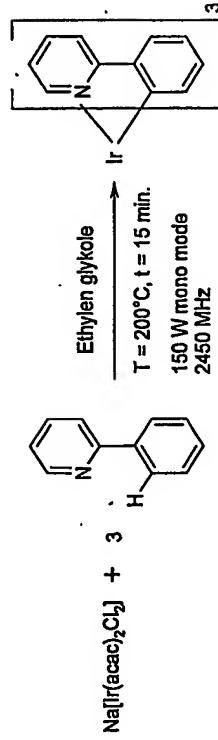
Schema 3



worin die Reste CyD1, CyD2, CyD3, CyC1, CyC2 und CyC3 die unter Formel (7) bis (9) genannten Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Schmelze, Suspension, Lösung oder das überkritische Reaktionsmedium enthaltend die Metallverbindung M-Verb. und die Verbindungen der Formel (10 a), (10 b), (10c) Mikrowellenstrahlung der Frequenz 300 bis 300000 MHz einwirkt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch ein konkretes Beispiele, die Umsetzung von Phenylpyridin mit einer Iridiumverbindung erläutert (s. Schema 4), ohne jedoch dieses auf die genannten Beispiele einschränken zu wollen.

Schema 4



In Tabelle 2 ist die Umsetzung von Phenylpyridin mit einer Iridiumverbindung, unter verschiedenen Reaktionsbedingungen vergleichend dargestellt.

Tabelle 2

Aktivierung	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Temperatur	Thermisch	Thermisch	Mikrowellen
Reaktionszeit / min.	Ölbad 190°C	Ölbad 190°C	Mikrowelle 190°C
Ausbeute (% d. Th.)	2400 min. = 40 h	15 min.	15 min.
Reinheit	92,2 – 96,0 %	Kein Umsatz nachweisbar	93,7 – 96,2 %
	99,9 %	—	99,9 %

Die Reaktionszeit betrachtend, fällt die erhebliche Reaktionsbeschleunigung um mehr als zwei Zehnerpotenzen auf.

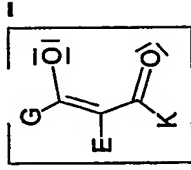
Die nach diesen Verfahren verarbeiteten Metalle M sind bevorzugt die Elemente der Ordnungszahl 39 bis 79, besonders bevorzugt sind die Elemente Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin und Gold.

Bevorzugte Metallverbindungen M-Verb. sind Metallsalze wie wasserhaltige oder wasserfreie Metallhalogenide wie z.B. Metallfluoride, -chloride, -bromide, -iodide und Halogenid-enthaltende Komplexe und Koordinationsverbindungen, bzw. Metallhydroxide, -oxide oder -alkoholate, bzw. Metall- $\beta$ -ketoketonate und - $\beta$ -ketocarboxylate wie z.B. Metallacetylacetonate, wie Iridium(III)acetylacetonat oder Dinatrium- bzw. Dikalium[diaetylacetonato-dichloro]iridium(III), Metall-2,2,6,6-tetramethyl-heptan-3,5-dionat oder Metallacetylacetonate.

Die durch das oben beschriebene Verfahren hergestellten Verbindungen der Formel (1) bis (6) enthalten als Donoratom D1, D2 und D3 Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur, bevorzugt ist das Donoratom Stickstoff.

Bevorzugte Liganden X sind zum einen neutrale, anionische oder kationische ein- bzw. mehrzählige Liganden wie z.B. Kohlenmonoxid, Ammoniak, aliphatische, aromatische bzw. gemischt aliphatische / aromatische Amine, Phosphor(III)halogenide, Phosphite, aliphatische, aromatische bzw. gemischt aliphatische / aromatische Phosphine, Arsine, Stibine, bzw. Halogenide und Pseudohalogenide wie z.B. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid und Cyanid, Isocyanat, bzw. Acetylid, Hydrid, Hydroxid oder Alkoxid, zum anderen mehrzählige verbrückende Liganden wie die Halogenide wie z.B. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid oder Alkoxide oder Carboxylate wie z.B. Acetat, Propionat, Benzoat oder mehrzählige chelatisierende Liganden wie z.B. Carboxylate wie z.B. Acetat, Propionat, Benzoat,  $\alpha$ -Amino-carboxylate wie z.B. Pyridin-2-carboxylat, Aminoborate wie z.B. Tetrais(1-pyrazolyl)borat und besonders bevorzugt Acetylacetonate der Formel (11) gemäß Schema 5.

Schema 5



Formel (11)

G, K ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^1-$ , oder  $-\text{CONR}^2-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$  oder  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen, oder ein Alkoholat  $\text{OR}^1$ ,  
 E sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^1-$ , oder  $-\text{CONR}^2-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$  oder  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen

sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugt ist Mikrowellenstrahlung der Frequenz 500 bis 10000 MHz und besonders bevorzugt einer Frequenz zwischen 1000 MHz und 5000 MHz.

Die Leistung der eingestrahlten Mikrowellen kann zwischen 1 W pro Liter und 10000 W pro Liter bevorzugt zwischen 10 W pro Liter und 1000 W pro Liter besonders bevorzugt zwischen 50 W pro Liter und 500 W pro Liter betragen.

Diese Mikrowellenstrahlung kann entweder vom Typ monomode (fokussierend) oder multimode sein.

Die Verfahren kann entweder nach einem kontinuierlichen Verfahren oder in einem diskontinuierlichen Chargen-Verfahren geführt werden. In einem kontinuierlichen Verfahren kann die Reaktionsmischung über ein Schlauch- oder Rohrsystem durch einen Mikrowellengenerator geleitet oder in Zyklen umgepumpt werden. Dagegen wird im Chargen-Verfahren die gesamte Reaktionsmischung (Charge) in einem geeigneten Behälter der Mikrowellenstrahlung ausgesetzt.

Erfindungsgemäß liegt die Konzentration der Metallverbindung im Bereich von 0.001 bis 10.00 molar, bevorzugt im Bereich von 0.010 bis 1.0 molar und besonders bevorzugte im Bereich von 0.10 bis 0.25 molar.

Das erfindungsgemäße molare Verhältnis der Metallverbindung zu den Verbindungen der Formel (10a) bis (10c) beträgt 1:1 bis 1: 20.

Zur Darstellung homoleptischer Komplexe der Formel (1) und (2) mit  $n = 0$  und / oder  $o = 0$  wird ein erfindungsgemäßes molare Verhältnis 1:3 bis 1:15 bevorzugt. Ein Verhältnis von 1:6 bis 1:12 wird besonders bevorzugt.

Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind hochsiedende Lösungsmittel wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, bzw. auch höhere Diöle oder Polyalkohole, wie

z.B. Glycerin, bzw. auch Polyether-alkohole wie Polyethylenglykol, beispielsweise PEG600 und PEG1000, sowie deren veretherete Analoga wie z.B.

Triethylglykoldimethylether oder Poly-(ethylenglykol)-dimethylether, sowie

Diarylether wie Diphenylether, sowie Dialkylformamide wie Dimethylformamid,

Diethylformamid oder N-Methylpyrrolidin, sowie Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid

oder Sulfone wie Dimethylsulfon, sowie überkritische Medien wie CO<sub>2</sub> im

überkritischen Zustand.

Erfindungsgemäß wird die Umsetzung in einem Temperaturbereich von

Raumtemperatur (20°C) bis 250°C, bevorzugt im Bereich von 100°C bis 210°C durchgeführt.

Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 1 bis 300 min. durchgeführt, bevorzugt im Bereich von 5 bis 30 min.

Die im Stand der Technik beschriebenen Verbindungen der Formel (1) bis (6) sind bislang teilweise maximal in Reinheiten von bis zu 96 % zugänglich gewesen. Durch die erfindungsgemäße Herstellung können jedoch Verbindungen der Formel (1) und (6) in Reinheiten von mehr als 99,0 %, zum Teil bis zu 99,9 %, erhalten werden.

Derartig reine Verbindungen waren teils bislang im Stand der Technik nicht bekannt und sind daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch diese auf die Beispiele einschränken zu wollen. Dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen und metallorganischen Synthese ist es hiermit ohne weitere erfinderische Tätigkeit möglich, an weiteren Systemen – wie oben beschrieben – die erfindungsgemäßen Umsetzungen durchzuführen.

#### 1. Synthese von tris-ortho-metallierten Organometall-Verbindungen:

Die nachfolgenden Synthesen wurden bis zur Aufarbeitung unter einer trockenen Rein-Stickstoffatmosphäre oder -Argonatmosphäre unter Verwendung sorgfältig getrockneter Lösungsmittel durchgeführt. Die verwendeten Edukte wurden bei ALDRICH [ Ethylenglykol] und ABCR [Na[CrCl<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] bezogen und ohne weitere

Reinigung des 2-Phenyl-pyridin wurde analog zu E. I. Negeshi, F. T. Luo, R. Frisbee, H. Matsushita Heterocycles, 1982, 18, 117] hergestellt.

Die Versuche unter Mikrowelleneinwirkung wurden in einem Discover™-Gerät der Fa. CEM-GmbH, Kamp-Lintford, Deutschland durchgeführt. Die Magnetron Frequenz betrug 2450 MHz, die Leistung betrug 150 W pro Liter.

Es lassen sich aber auch andere Geräte verwenden, z.B. SmithSynthesizer™, PersonalChemistry GmbH, Konstanz, Deutschland.

#### Beispiel 1: fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III)

Vergleichsbeispiel:

Zu 10 ml entgastem Ethylenglykol wurden 0,484 g (1,0 mmol Na[CrCl<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] und 1,552 g = 1,43 ml (10 mmol) 2-Phenylpyridin gefügt. Die Suspension wurde unter

gutem Rühren 60 h unter Rückfluß (190°C) erhitzt. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung, die das Produkt fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in Form eines gelben, feinkristallinen

Niederschlags erhielt, unter Rühren in ein Gemisch von 20 ml wäßriger 1 N

Salzsäure und 60 ml Ethanol eingegossen. Nach 5 minütigem Rühren wurde über

eine Glasfitermutsche (P3) abgesaugt, der gelbe, feinkristalline Niederschlag wurde

drei mal mit je 5 ml wäßriger 1 N Salzsäure und fünf mal mit je 5 ml Wasser und

5 mal mit je 5 ml Ethanol gewaschen, und anschließend im Hochvakuum 5 h bei 80°

und dann 2 h 200°C getrocknet.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99,9% nach HPLC-- betrug 0,604 – 0,629 g

entsprechend 92,2 - 96,0 %.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7,84 (m, 3 H), 7,58 (m, 6 H), 7,48 (m, 3 H), 6,82 (m, 6 H),

6,69 (m, 6 H).

#### Beispiel 2: fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III)

Durchführung analog Beispiel 1 jedoch wurde die Reaktion nach 15 min Rühren bei 190°C abgebrochen. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

#### Beispiel 3: fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III)

Zu 10 ml entgastem Ethylenglykol wurden 0,484 g (1,0 mmol) Na[CrCl<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] und

1,552 g = 1,43 ml (10 mmol) 2-Phenylpyridin gefügt. Die Suspension wurde unter

gutem Rühren 15 min. bei 190°C einer oben spezifizierten Mikrowellenstrahlung

ausgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung, die das Produkt *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- $\kappa$ N)phenyl- $\kappa$ C]-Iridium(III)] in Form eines gelben, feinkristallinen Niederschlags erhielt, unter Rühren in ein Gemisch von 20 ml wäßriger 1 N Salzsäure und 60 ml Ethanol eingegossen. Nach 5 minütigem Rühren wurde über eine Glasfiltermutsche (P3) abgesaugt, der gelbe, feinkristalline Niederschlag wurde drei mal mit je 5 ml wäßriger 1 N Salzsäure und fünf mal mit je 5 ml Wasser und 5 mal mit je 5 ml Ethanol gewaschen, und anschließend im Hochvakuum 5 h bei 80° und dann 2 h 200°C getrocknet.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9% nach HPLC - betrug 0,614 – 0,630 g entsprechend 93.7 - 96.2 %.

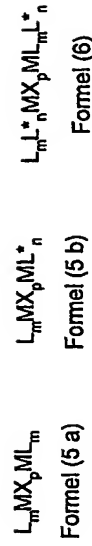
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = siehe Beispiel 1

Patentansprüche C030009

1. Verfahren zur Bildung von Kohlenstoff-Metallobindungen durch Orthometallierung aus einem Gemisch aus einer oder mehreren organischen Verbindungen enthaltend mindestens eine CH-Bindung und mindestens einer Metalverbindung in einer Schmelze, Suspension, Dispersion, Lösung oder gegebenenfalls in einem überkritischen Medium, dadurch gekennzeichnet, dass Mikrowellenstrahlung auf das Gemisch einwirkt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1), (2), (3), (4), (5a), (5b) und (6) – gemäß Schema 1,

Schema 1:

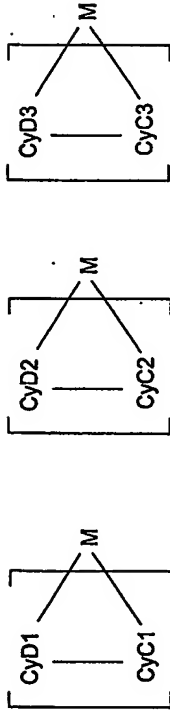


worin

- 15 M ein Übergangsmetall bzw. ein Lanthanid ist,  
 L, L\*, L\*\* sind verschiedene, orthometallierte Liganden,  
 X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einem neutralen, anionischen oder kationischen, einzähnigen oder mehrzähnigen, verbrückenden oder chelatisierenden Liganden,  
 20 m ist 1, 2, oder 3,  
 n ist 0, 1 oder 2,  
 o ist 0 oder 1, wobei jeweils gilt, dass m + n + o = 2 oder 3 ist,  
 p ist 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12,

25 und wobei die partielle Struktur ML<sub>m</sub> durch Formel (7), die partielle Struktur ML<sub>n</sub> durch Formel (8) und die partielle Struktur ML<sub>o</sub> durch die Formel (9) - gemäß Schema 2 - beschrieben wird,





Formel (7)

Schema 2:

worin

5 CyD1, CyD2, CyD3 sind jeweils zyklische Gruppen die wiederum ein oder mehrere

Substituenten R tragen können, enthaltend – endocyclisch

oder exocyclisch - ein Donoratom D1, D2 und D3 über welches

die zyklischen Gruppen an das Metall gebunden sind. Die

Gruppen CyD1 und CyC1, die Gruppen CyD2 und CyC2 wie

auch die Gruppen CyD3 und CyC3 sind über eine oder

mehrere kovalente Bindung miteinander verbunden,

0 CyC1, CyC2, CyC3 sind jeweils zyklische Gruppen, die wiederum einen oder

mehrere Substituenten R tragen können, und je ein Kohlenstoff

beinhalten über welches die zyklischen Gruppen an das Metall

gebunden sind,

R sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, I, Cl, Br,

NO<sub>2</sub>, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische

Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein

oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-,

NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- oder -C≡C-

ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome

durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder

Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder

mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann,

wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als

auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen

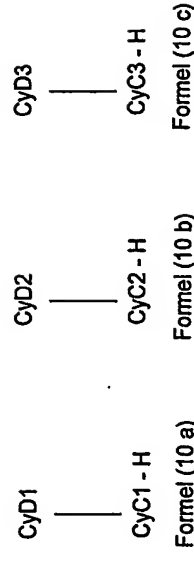
wiederm ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder

aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

durch Umsetzung einer Metallverbindung M-Verb. mit Verbindungen der Formel (10 a), (10 b), (10c) - gemäß Schema 3,

Schema 3



worin die Reste CyD1, CyD2, CyD3, CyC1, CyC2 und CyC3 die unter Formel (7) bis (9) genannten Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, dass auf die

Schmelze, Suspension, Lösung oder das überkritische Reaktionsmedium enthaltend

die Metallverbindung M-Ver. und die Verbindungen der Formel (10 a), (10 b), (10c)

Mikrowellenstrahlung der Frequenz 300 bis 300000 MHz einwirkt.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und/oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass als Metalle M bevorzugt die Elemente der Ordnungszahl 39 bis 79 verwendet werden.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 dadurch

gekennzeichnet, dass als Metalle M besonders bevorzugt die Elemente Molybdän,

Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin und

Gold verwendet werden.

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und/oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass als Metallverbindungen M-Verb. Metallsalze wie wasserhaltige oder wasserfreie

Metallhalogenide wie z.B. Metallfluoride, -chloride, -bromide, -iodide und Halogenid- enthaltende Komplexe und Koordinationsverbindungen, bzw. Metallhydroxide, -

oxide oder -alkoholate, bzw. Metall- $\beta$ -ketoketonate und - $\beta$ -ketonate, bzw. Metallacetylacetonate, wie Iridium(III)acetylacetonat oder Dinatrium- bzw. Dikaliumdiacetylacetonato-dichloroiridium(III), Metall-2,2,2,6,6-tetramethyl-heptan-3,5-dionat oder Metallacetylacetonate verwendet werden.

5

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Donoratome D1, D2 und D3 Verbindungen der Formel (10a), (10b) und (10c) Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur entspricht.

0

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und/oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Liganden X neutrale, anionische oder kationische einzählige Liganden wie z.B. Kohlenmonoxid, Ammoniak, aliphatische, aromatische bzw. gemischt aliphatische / aromatische Amine, Phosphor(III)halogenide, Phosphite, aliphatische, aromatische bzw. gemischt aliphatische / aromatische Phosphine, Arsine, Stibine, bzw.

15

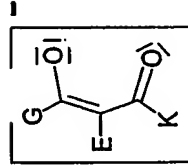
Halogenide und Pseudohalogenide wie z.B. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid und Cyanid, Cyanat, Isocyanat, bzw. Acetylid, Hydrid, Hydroxid oder Alkoxid, zum anderen mehrzählige verbrückende Liganden wie die Halogenide wie z.B. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid oder Alkoxide oder Carboxylate wie z.B. Acetat, Propionat, Benzoat oder mehrzählige chelatierende Liganden wie Carboxylate wie z.B. Acetat, Propionat, Benzoat,  $\alpha$ -Amino-carboxylate wie z.B. Pyridin-2-carboxylat, Aminoborate wie z.B. Tetrakis(1-pyrazolyl)borat sind.

10

8. Verfahren gemäß den Ansprüche 1 und/oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Liganden X bevorzugt Acetylacetonate der Formel (11) - gemäß Schema 5,

15

Schema 5



Formel (11)

wobei

K, G

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>-, -CO-O-, -CO-, -CH=CH- oder -C $\equiv$ C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen, oder ein Alkoholat OR<sup>1</sup>,

5

10 E

sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>-, -CO-O-, -CO-, -CH=CH- oder -C $\equiv$ C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen,

15

sind.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass Mikrowellenstrahlung der Frequenz 500 bis 10000 MHz wird.

20

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete Leistung 1 Watt pro Liter bis 10000 Watt pro Liter beträgt.

25

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass es nach einem kontinuierlichen Verfahren oder in einem diskontinuierlichen Chargen-Verfahren durchgeführt wird.

30

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der oder den C-H-Bindung(en) um eine arylische, vinylische und/oder allylische C-H-Bindung handelt.

## Zusammenfassung

## Verfahren zur Herstellung von hochreinen, tris- und bis orthometallierten Organometall-Verbindungen

5

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hochreinen tris-ortho-metallierten Organometall-Verbindungen und derartig reine metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der  $d^8$ -Metalle - die in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als farbgebende Komponenten finden können.

0

3009